

PC1/EP200 4 / 0 - - -

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 24 MAY 2004	
WIPO	PCT



EPO-BERLIN  
30-04-2004

EP04/4642

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 19 708.7

**Anmeldetag:** 02. Mai 2003

**Anmelder/Inhaber:** TU Bergakademie Freiberg,  
09599 Freiberg/DE

**Bezeichnung:** Alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasober-  
flächen und Verfahren zu ihrer Herstellung

**IPC:** C 03 C 21/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Sleek

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Innerhalb der Anwendung von Gläsern spielen die Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf die Wechselwirkung mit der Umgebung eine wesentliche Rolle, wobei hier insbesondere chemische und mechanische Eigenschaften zu nennen sind.

Aus unterschiedlichen Gründen, die u.a. in der Schmelzbarkeit und Schmelztechnologie liegen, sind häufig relativ hohe Alkaligehalte gewünscht, die auf der anderen Seite aber zu einer Verminderung der hydrolytischen Beständigkeit und der mechanischen Eigenschaften führen. Eine bisher übliche Lösung aus diesem Dilemma ist eine Oberflächenbehandlung, die im Allgemeinen durch Entalkalisierungsprozesse beschrieben werden, wie sie zusammengefasst in [1: Glastechnische Fabrikationsfehler, H.J. Jebesen-Marwedel, R. Brückner: Springer-Verlag 1980, Seite 507-508] und in [2: Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt: Verfahren zur Herstellung von Emails, Aktenzeichen 102 46 928.8] dargestellt sind. Bei dieser Problematik der Entalkalisierung, z. B. durch Schwefelwasserdampfeinfluss etc. taucht ein grundsätzliches Problem auf, das darin begründet ist, dass für eine hohe Reaktivität im Allgemeinen hohe Reaktionstemperaturen notwendig sind, die allerdings wieder zu einer Natriumrückdiffusion aus dem Volumen an die Oberfläche führen können. Insbesondere bei späteren Behandlungsprozessen wie eine Nachbearbeitung unter der Flamme, die mit hohen Temperaturen verbundenen ist, kann die thermisch angeregte Natriumrückdiffusion aus dem Volumen zu einer signifikanten Verschlechterung der ursprünglich erreichten Eigenschaften führen.

Technische Aufgabe der Erfindung ist es, die modifizierte Glasoberfläche so zu stabilisieren, dass im Gegensatz zum Stand der Technik eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen auch bei höheren Temperaturen und insbesondere bei Nachbearbeitungen mit der Flamme weitgehend vermieden werden.

Überraschend wurde gefunden, dass eine modifizierte Glasoberfläche eines alkalihaltigen Glases gegen eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen bei höheren Temperaturen weitgehend resistent ist, wenn der Chemismus innerhalb der Ober-

fläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist. Die Ursache kann in der sehr hohen negativen Bildungsenthalpie von Albitphasen liegen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird. Dadurch werden thermisch stabile Oberflächenschichten erhalten, die mit den gebildeten Natriumalumosilikaten im oberflächennahen Bereich gegen eine thermisch bedingte Natriumrückdiffusion eine Resistenz besitzen, da keine Konzentrationsgradienten existieren und das Natrium in dieser mit Aluminium modifizierten Struktur fester gebunden ist.

Das Verfahren zum Aufbringen dieser Schichten wird vorzugsweise dadurch realisiert, dass aluminiumhaltige Lösungen, wie z.B. wässrige Lösungen von Aluminiumchlorid und/oder Alaun auf die Oberfläche des Glases gebracht werden z. B. durch Tauch- oder Sprühverfahren, wobei anschließend dann die Glasoberfläche bis in den Bereich der Transformationstemperatur für einige Minuten erhitzt wird. Die Aluminiumverbindungen werden dabei in einer Menge von mindestens 0,1 g/m<sup>2</sup> Glasfläche eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 g/m<sup>2</sup> Glasfläche. Die jeweiligen Obergrenzen ergeben sich aus der Sättigungskonzentration der Aluminiumverbindungen in der Lösung. Die Glasoberfläche wird vorzugsweise in den Bereich der Transformationstemperatur  $\pm 150$  K erhitzt. Das Arbeiten mit aluminiumhaltigen Lösungen führt aufgrund des Benetzungsverhaltens teilweise zu optischen Beeinträchtigungen.

Optische Beeinträchtigungen können vermieden werden, wenn bei hohen Temperaturen das aluminiumhaltige Material sich aus der Gasphase an der Glasoberfläche niederschlägt und dabei gleichzeitig die notwendigen Verbindungen eingeht. Das Aluminiumchlorid wird dabei mindestens in einer Menge von 0,1 g/m<sup>3</sup> kontaktierenden Volumens eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 g/m<sup>3</sup>. Die Obergrenze wird durch den Sättigungsdampfdruck bestimmt. Die Temperatur der Aluminiumchloridverbindungen liegt zwischen der Sublimationstemperatur von 170 °C und bis zu 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases. Die Dauer der Kontaktierung der Gläser mit Aluminiumchloridverbindungen aus der Gasphase beträgt mindestens 0,1 Sekunden bei hohen Temperaturen und bis zu einer Stunde bei niedrigen Temperaturen. Die Probertemperatur der Glasoberflä-

che wird nach unten durch die Temperaturwechselbeständigkeit des Glases begrenzt. Die obere Grenze kann bis 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegen. Beim Arbeiten mit Aluminiumchloriden in der Gasphase sind mögliche schwache Rückstände einfach auszuwaschen. Beim Einsatz von Aluminiumchlorid ist zwischen dem Einsatz mit Kristallwasser und ohne Kristallwasser zu differenzieren. Mit Kristallwasser ist eine stärkere Oberflächenmodifizierung und Steigerung der hydrolytischen Beständigkeit und der Mikrohärtigkeit der Gläser festzustellen, ohne optische Beeinträchtigung. Beim Einsatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid sind eher erkennbare optische Beeinträchtigungen zu beobachten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch vorteilhaft bei der Röhrenglasherstellung Anwendung finden. Bei der Röhrenglasherstellung wird als Ausblasmedium mit Überdruck beim Vello- oder Dannerverfahren Luft an die Innenoberflächen der Glasröhren gebracht. Es bietet sich an, erwärmte Luft mit über 170°C zu verwenden, in der sich verdampftes  $\text{AlCl}_3$  befindet. Damit wird zunächst eine Kondensation vermieden. Dieses Gas kommt dann nach der Ziehzwiebel in den Kontakt mit der heißen Innenoberfläche des Glases, wobei dann die Modifikation der Glasoberfläche stattfinden kann. Das Gas strömt dann am kalten Ende des Rohrstranges aus der Rohröffnung heraus und hat damit über einen Zeitraum von bis zu mehreren Minuten und von hohen Temperaturen (bis zu 600 K oberhalb  $T_g$ ) bis hin zum Schneiden des Glases Zeit, mit der Glasoberfläche zu reagieren. Hierbei kann es zur Vermeidung von Kondensationen notwendig sein, die Schneidetemperatur des Rohres oberhalb von 170°C zu halten.

90

#### Beispiel 1

Als typische Ergebnisse sind im Bild 1 die hydrolytische Beständigkeit weißer Flaschen aus Kalknatronsilikatglas mit der Zusammensetzung: 71,0 %  $\text{SiO}_2$ , 1,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,02 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,3 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 15,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 9,4 %  $\text{CaO}$ , 2,7 %  $\text{MgO}$  und 0,2 %  $\text{SO}_3$  dargestellt, wobei die Proben mit verschiedenen Mengen  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in einem Ofen auf Temperaturen von 550 °C gebracht wurden und dann dort abkühlten. Die in den Behälter eingebrachten Aluminiumchloridmengen bezogen sich auf eine angebotene Glasoberfläche von 3814 mm<sup>2</sup> und ein Volumen von 20 ml, wobei wasserfreies Aluminiumchlorid bei 180°C in die Dampfphase übergehen sollte,

100 bzw. nach eigenen DTA-Messungen sich das Material mit Kristallwasser erst bei Temperaturen von 203 °C zersetzt. Die Behälter wurden über das Probenmaterial übergestülpt und nach 15 Minuten Behandlungszeit im Muffelofen mit abgekühlt. In der Tabelle 1 sind verschiedene Behandlungsschritte in ihrer Wirkung auf die hydrolytische Beständigkeit dargestellt.

105 Tabelle 1:

Proben- bezeichnung	Leitfähigkeit $\mu\text{S}$		Behandlung
	Messung 1	Messung 2	
I	6,5	5,9	0,01 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 4,49 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
II	12,0	6,7	0,01 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
III	4,1	4,2	0,0055 g $\text{AlCl}_3$ + 4,49 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
IV	4,2	5,2	0,0055 g $\text{AlCl}_3$ + 13,3 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
V	27,6	29,8	10,37 $\mu\text{l}$ $\text{HCl}$
VI	19,0	18,0	31 $\mu\text{l}$ $\text{HCl}$
VII	63,9	61,9	4,49 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
VIII	65,1	61,4	13,5 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
IX	67,1	56,4	40 $\mu\text{l}$ $\text{H}_2\text{O}$
WF20	61,2	60,4	unbehandelt

T = 550 °C, 10 Minuten Behandlungszeit

Gemessene Leitfähigkeit:

48 h bei 90 °C im destillierten Wasser

20 ml Innenvolumen mit Al-Folie abgedeckt

110 Die Bilder 2a (unbehandeltes Glas) und 2b (erfindungsgemäß behandeltes Glas) zeigten den mit einer Mikrosonde aufgenommenen Line scan über eine Länge von 30  $\mu\text{m}$  mit den elementspezifischen Signalintensitäten dieses untersuchten Weißglases. Deutlich wird die Aluminiumanreicherung an der Oberfläche in einem Bereich kleiner 1  $\mu\text{m}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die thermische Stabilität der Schichten wird im Bild 3 verdeutlicht, aus dem auch die Behandlungsschritte hervorgehen. Nach Abschluss der Behandlung wurden die Gläser im kalten Zustand einer Flammenbehandlung unterzogen. Es zeigte

- 115 sich, dass die deutlich verbesserten hydrolytischen Beständigkeiten reproduzierbar erhalten bleiben.

#### Beispiel 2

- 120 Bei einem Bleikristallglas wurde in einem Muffelofen eine definierte Menge (0,05 g und 0,15 g )  $\text{AlCl}_3$  zusammen mit einer Glasprobe von  $25 \text{ cm}^2$  in einen Korundtiegel gegeben, der mit Aluminiumfolie abgedeckt wurde. Nach einer Erhitzung auf  $470^\circ \text{C}$  und einer Haltezeit von 15min bei abschließendem Ausschalten des Muffelofens und Abkühlen der Proben in dem Tiegel wurden die Gläser bezüglich der Mikrohärtigkeit analysiert. Die Ergebnisse sind in den Bildern 4a und 4b dargestellt und zeigen eine um gut 100% erhöhte Mikrohärtigkeit nach 150 nm Eindringtiefe, die bei noch geringeren Eindringtiefen sogar weit höhere Werte annehmen kann.

### Patentansprüche

1. Alkalihaltige Gläser mit modifizierter Glasoberfläche, gekennzeichnet dadurch, dass deren Chemismus innerhalb der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung alkalihaltiger Gläser mit modifizierter Glasoberfläche, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche  
10 dieser Gläser in Kontakt mit Alaun ( $K Al (SO_4)_2 \times 12 H_2O$ ) und/oder  $AlCl_3$  mit und ohne Kristallwasser gebracht und thermisch behandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, gekennzeichnet dadurch, dass Aluminiumverbindungen in löslicher Form an die Oberfläche dieser Gläser durch Tauchen oder Sprühen gebracht und anschließend thermisch behandelt werden.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass die eingesetzten Aluminiumverbindungen einer Menge von mindestens  $0,1 \text{ g/m}^2$  Glasfläche entsprechen und die Glasoberfläche anschließend in den Bereich der Transformationstemperatur  $\pm 150 \text{ K}$  erhitzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche  
20 dieser Gläser mit Aluminiumchloridverbindungen aus der Dampfphase 0,1 Sekunden bis zu einer Stunde lang in Kontakt gebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass die eingesetzten Aluminiumchloridverbindungen einer Menge von mindestens  $0,1 \text{ g/m}^3$  kontaktierenden Volumens entsprechen und die untere Probetemperatur der Glasoberfläche durch die Temperaturwechselbeständigkeit des Glases begrenzt wird und die obere Probetemperatur der Glasoberfläche bis  $600 \text{ K}$  oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegt.  
25
8. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass die Temperatur der Aluminiumchloridverbindungen zwischen der Sublimationstemperatur von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  und bis zu  $600 \text{ K}$  oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegt.  
30
9. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass bei der Röhrenglasproduktion der innere Ausblasdruck mittels einer gasförmigen Phase inklusive der Aluminiumchloridverbindungen realisiert wird und diese gasförmige

35 ge Phase durch das Rohr gedrückt wird analog der Luft beim Vello- oder Dan-  
nerverfahren.

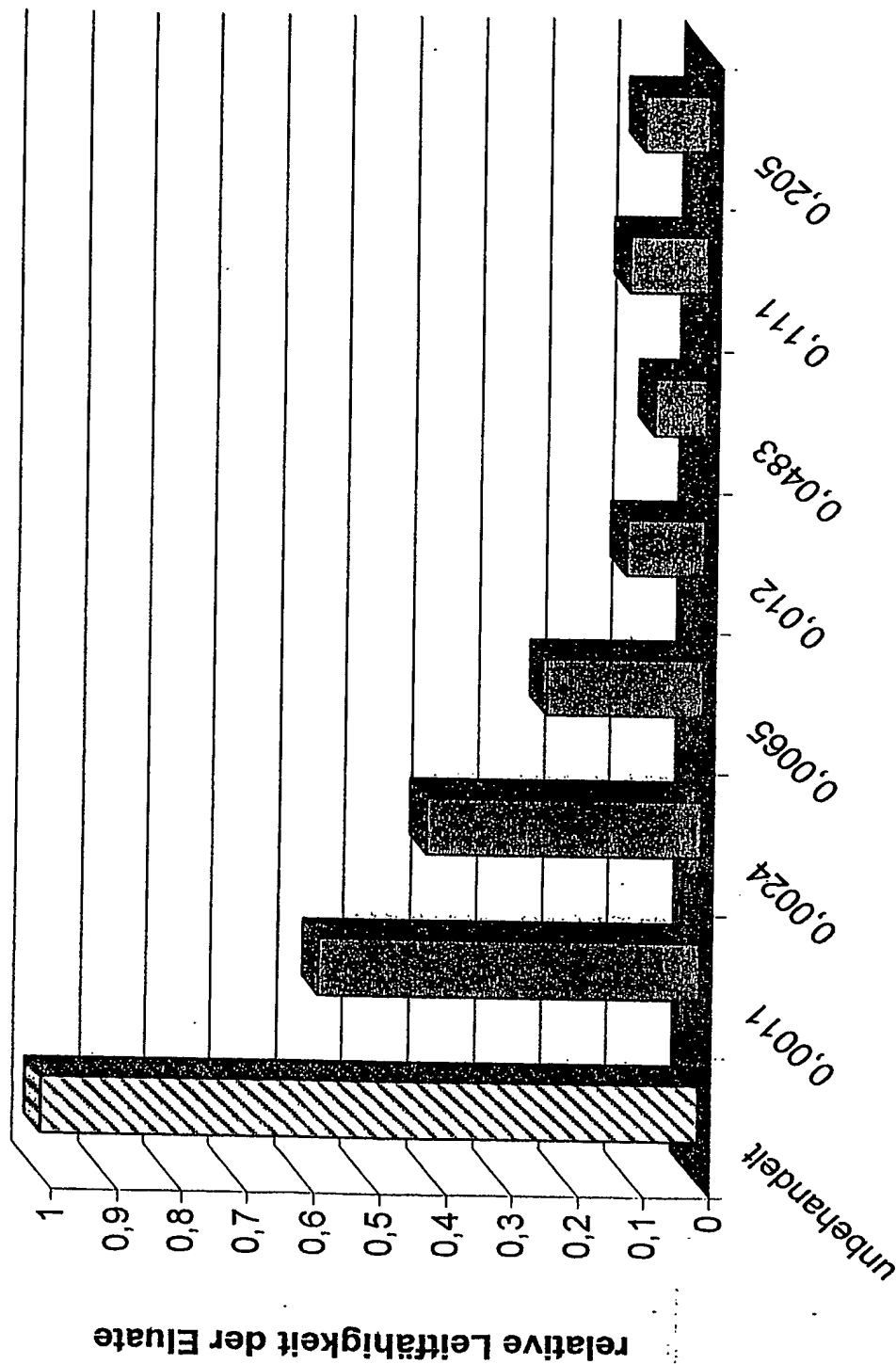


## **Zusammenfassung**

### **Alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

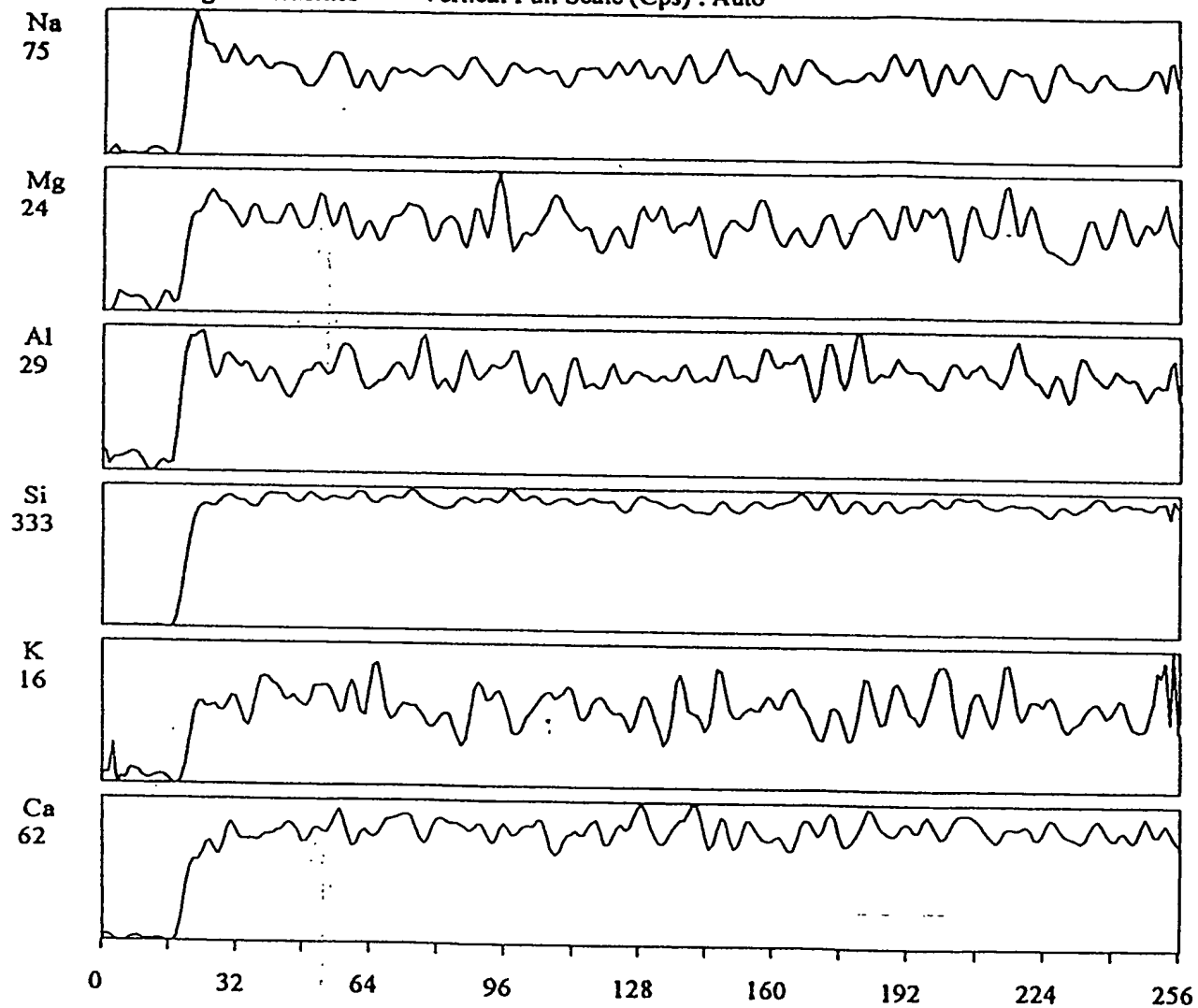
- 5 Die Erfindung betrifft alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen. Technische Aufgabe der Erfindung ist es, die modifizierte Glasoberfläche so zu stabilisieren, dass eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen auch bei höheren Temperaturen und insbesondere bei Nachbearbeitungen mit der Flamme weitgehend vermieden werden. Überraschend wurde gefunden, dass eine modifizierte Glas-
- 10 oberfläche eines alkalihaltigen Glases gegen eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen bei höheren Temperaturen weitgehend resistent ist, wenn der Chemismus innerhalb der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist. Die Ursache kann in der sehr hohen negativen Bildungsenthalpie von Albitphasen liegen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird.

Hydrolytische Beständigkeit, weiße Flaschen mit  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Pulver kontaktiert,  
550°C



Masse  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in g pro 20 ml-Flasche

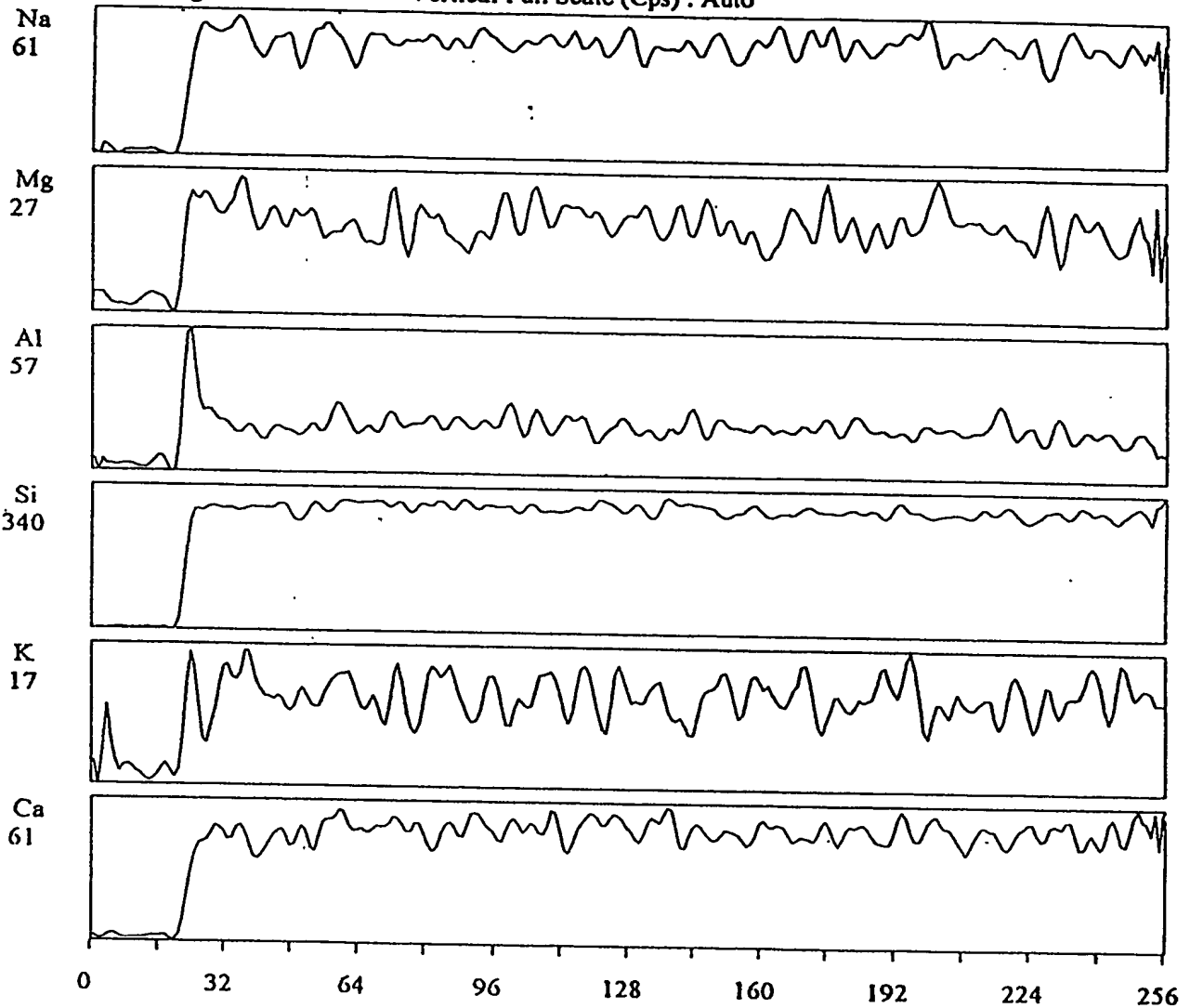
Multipoint Automation Linescan Plot 31-Mar-2003 12:39:52  
ROI Integral Intensities Vertical Full Scale (Cps) : Auto



30  $\mu\text{m}$

Weiße Flasche, unbehandelt

Multipoint Automation Linescan Plot 31-Mar-2003 13:42:15  
ROI Integral Intensities Vertical Full Scale (Cps) : Auto



—  $\cong 30 \mu\text{m}$  —

Weiße Flasche mit  $\text{AlCl}_3$  (wasserfrei) aus der Dampfphase  
bei 550 °C behandelt

# Hydrolytische Beständigkeit weißer Flaschen mit $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Pulver aus der Dampfphase kontaktiert bei 550 °C für 15 min

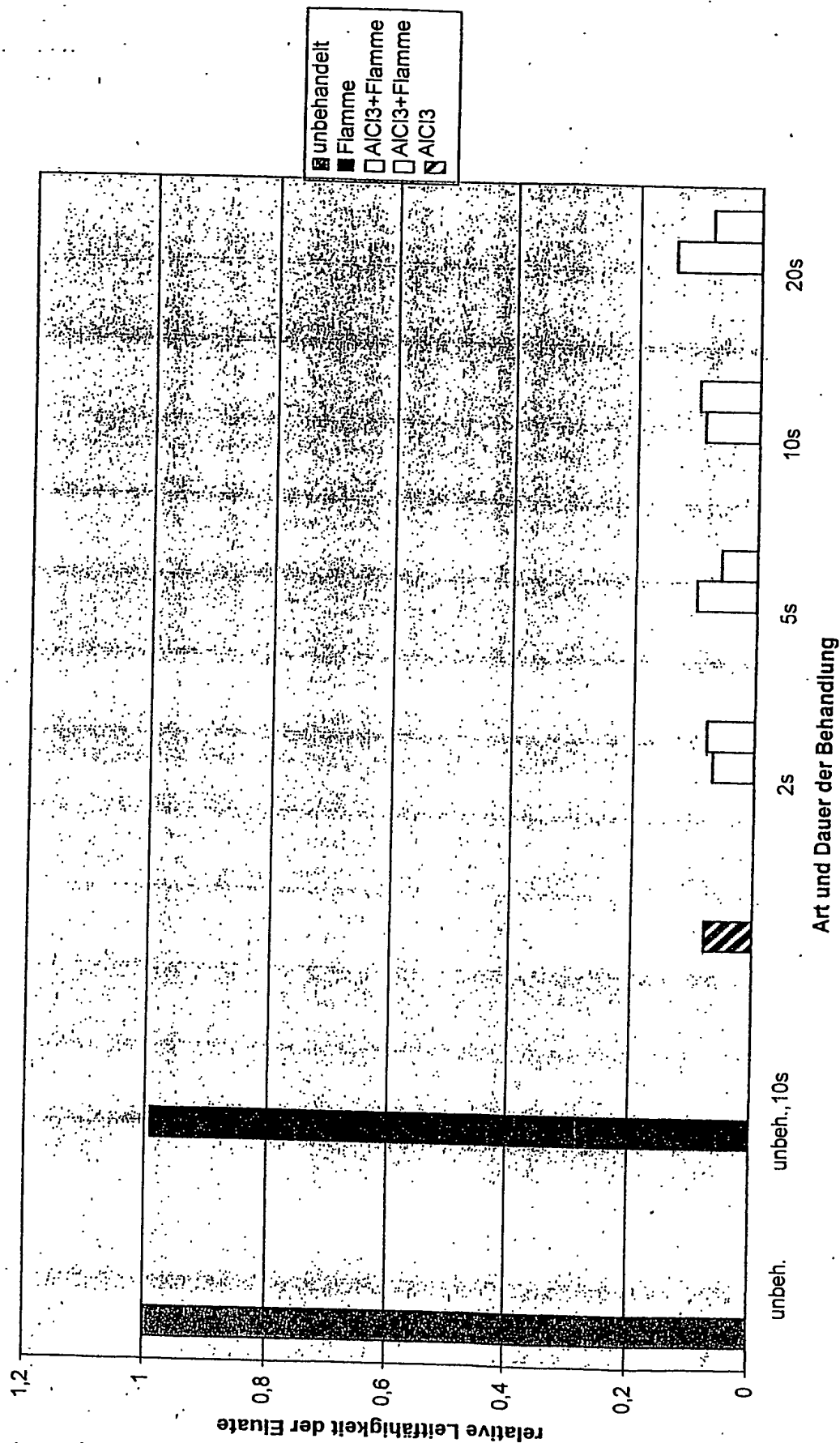
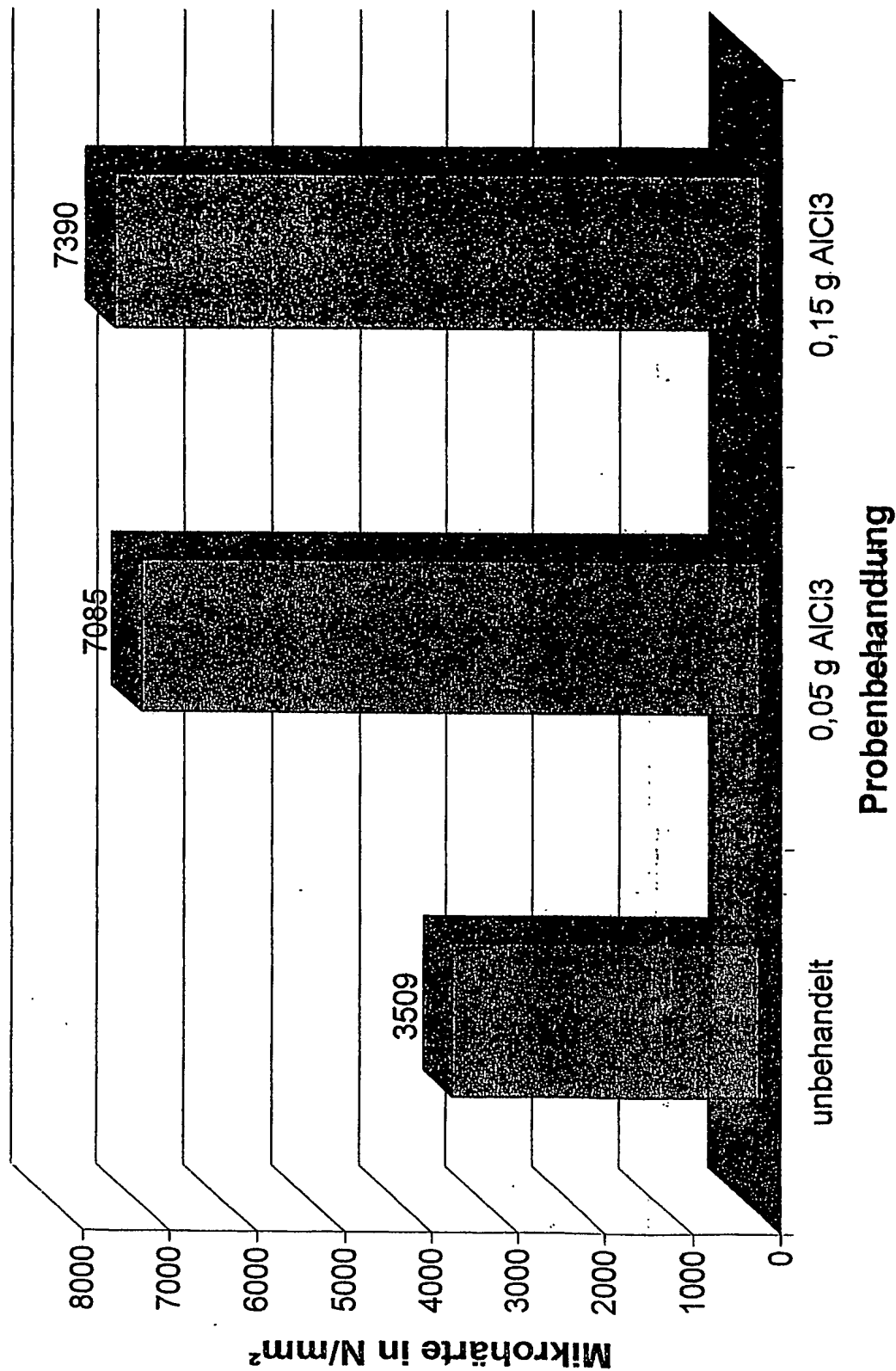


Bild 3

Mikrohärte - mit  $\text{AlCl}_3$  bei  $470^\circ\text{C}$  behandeltes Bleiglas ( $25\text{ cm}^2$ )



# Verlauf der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe an mit $\text{AlCl}_3$ bei $470^\circ\text{C}$ behandeltem Bleiglas

